

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/084639 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 39/00**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03439

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 2. April 2003 (02.04.2003)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 15 147.4 5. April 2002 (05.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DROHMANN, Christian** [DE/DE]; Portheide 25a, 67105 Schifferstadt (DE).

PETSCH, Tobias [DE/DE]; Untere Dorfstr.5, 55758

Mörschied (DE). **KEßLER, Thomas** [DE/DE]; Mutter-

stadter Str.113, 67105 Schifferstadt (DE). **MÜLLER,**

Frank [DE/DE]; Behrensstr.6c, 67069 Ludwigshafen

(DE). **HAMM DE BANTLEON, Elisa** [DE/DE]; Volk-

artstr.4, 80634 München (DE). **MATHAUER, Clemens**

[DE/DE]; Alte Eppelheimer Str. 16, 69115 Heidelberg

(DE).

(76) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/084639 A2

(54) Title: USE OF POLYMERS COMPRISING THERMOPLASTIC POLYMERS AS FILTRATION AIDS AND/OR STABILISING AGENT

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYMERISATEN, ENTHALTEND THERMOPLASTISCHE POLYMERE ALS FILTERHILFS- UND/ODER STABILISIERUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to the use of polymers comprising thermoplastic polymers as filtration aids and/or stabilising agent for the filtration or stabilisation of aqueous liquids.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerisaten, enthaltend thermoplastische Polymere als Filterhilfs- und/oder Stabilisierungsmittel für die Filtration bzw. Stabilisierung von wässrigen Flüssigkeiten.

Verwendung von Polymerisaten, enthaltend thermoplastische Polymere als Filterhilfs- und/oder Stabilisierungsmittel

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerisaten, enthaltend thermoplastische Polymere als Filterhilfs- und/oder Stabilisierungsmittel für die Filtration bzw.

10 Stabilisierung von wässrigen Flüssigkeiten.

Die Trennung von fest-flüssigen Stoffgemischen über Filtration ist in vielen industriellen Produktionsprozessen ein wichtiger Verfahrensschritt. Unter dem Begriff Filterhilfsmittel versteht 15 man eine Reihe von Produkten, die in loser, pulvriger, granulierter oder faseriger Form als Anschwemmmaterial in der Filtration eingesetzt wird.

Filterhilfsmittel kann man vor Beginn der Filtration als Filterhilfsschicht (Anschwemmmfilter) auf das Filterhilfsmittel aufbringe, um einen lockeren Kuchenaufbau zu erzielen, oder kontinuierlich der zu filternden Trübe zusetzen.

Bekannte Filtrierzusatzstoffe sind beispielsweise Diatomeen, 25 Naturalprodukte, die aus der Kalzinierung von Diatomit hervorgehen. Die Hauptbestandteile sind amorphe SiO_2 - Modifikationen, begleitet von Oxiden des Aluminiums, Eisens und anderer Elemente sowie deren silikatische Verbindungen. Perlite sind geglühte, gemahlene selektierte Blähton vulkanischen Ursprungs (Rhyolite). 30 Die Struktur ist blättchenförmig und chemisch als ein Natrium-, Kalium-, Aluminium-Silikat zu beschreiben. Bentonite sind Tonmineralien mit einer hohen Quell- und Absorptionsfähigkeit.

Filterhilfsstoffe sollten während der Filtration ein poröses 35 Milieu bilden, dass die zu beseitigenden Unreinheiten aufnimmt und den Abfluss der flüssigen Phase erleichtert.

Die Zusatzstoffe sollten eine erhöhte Porosität haben und sollten sich auch unter Druckeinfluss nicht verformen. Außerdem sollten 40 die Stoffe chemisch inert und leicht zurückgewinnbar sein.

Für das Filtrieren von Bier werden gegenwärtig überwiegend Kieselgur-Anschwemms sowie Schichtenfilter benutzt. Bei der Anschwemmfiltration wird vor Filtrationsbeginn auf einer Stützfläche (Filtergebe) eine Kieselgur-Vorschicht angeschwemmt. 45 Nach Anschwemmen dieser Vorschicht wird dem zu filtrierenden Bier (Unfiltrat) ein Gemisch aus feiner und grober Kieselgur

zudosiert. Bei der Bierproduktion muss mit einem Kieselgurverbrauch von 150 bis 200 g/hl Bier gerechnet werden. Für die Anschwemmfiltration hat sich Kieselgur besonders wegen seines großen Porenvolumens, seines niedrigen Schüttgewichtes, seiner höheren Saugfähigkeit und seiner großen spezifischen Oberfläche bewährt.

Ein Nachteil bei der Verwendung von Kieselgur ist, dass es nach einer Anzahl von Filterbetriebsstunden durch zurückgehaltenes 10 Feststoffmaterial in seiner Wirksamkeit verbraucht ist und von den Stützflächen der Filter entfernt und ausgetauscht werden muss.

Das Deponieren des verbrauchten Kieselgurs ist aufgrund gesetzlicher Vorschriften nur mit großen Schwierigkeiten und Kostenaufwand möglich. Versuche, das als Filtermaterial unbrauchbare Kieselgur zu regenerieren erwiesen sich als in der Praxis nicht durchführbar. Zusätzlich ist Kieselgur seit einiger Zeit wegen seiner eventuell krebserzeugenden Wirkung in Diskussion.

20 Auch die Abtrennung von Trübung verursachenden Substanzen wie gelösten Polyphenolen oder Proteinen ist in vielen Getränkeproduktionsprozessen ein wichtiger Verfahrensschritt, weil die Entfernung dieser Stoffe zu einer längeren Haltbarkeit 25 der Getränke führt.

Die Stabilisierung kann durch die Zugabe von Stoffen erfolgen, die die Trübung verursachenden Substanzen binden, fällen oder in sonst geeigneter Weise aus dem Medium entfernen. Zu diesen 30 Stoffen gehören z.B. das Kieselgel, das Proteine bindet bzw. fällt, oder Polyvinylpyrrolidon, das Polyphenole bindet.

Bislang werden Filterhilfsmittel und Stabilisierungsmittel getrennt oder zusammen eingesetzt. Im ersten Fall bedeutet dies 35 jedoch apparativen Aufwand im zweiten Fall ist die gemeinsame Entsorgung problematisch, zudem ist es bei den bisher eingesetzten Stoffen nicht möglich die Adsorption zu regulieren.

EP 351 363 beschreibt hochvernetzte Polyvinylpolypyrrrolidone 40 (PVPP) als Stabilisierungs- und Filterhilfsmittel. Bei der Verwendung von Polyvinylpolypyrrrolidon allein ist es jedoch schwierig, die Adsorption einzustellen.

In US 4344846 wird eine Methode zur Anschwemmfiltration 45 mit Filterhilfsmitteln auf Basis expandierten Polystyrols beschrieben.

WO 96/35497 beschreibt regenerierbare Filterhilfsmittel für die Filtration eines flüssigen Mediums, insbesondere Bier, die Körnchen synthetischer oder natürlicher Polymere umfassen, die einen Filterkuchen mit einer Porosität zwischen 0,3 und 0,5 bilden.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein Filterhilfs- bzw. Stabilisierungsmittel bereitzustellen, dass anstelle von Kieselgur bei der Filtration bzw. Stabilisierung von wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere in der Bier- und Getränkeherstellung

10 verwendet werden kann. Es sollte sowohl als Filterhilfsmittel als auch als Stabilisierungsmittel allein aber auch sowohl als auch für beide Funktionen einsetzbar sein. Es sollte unlöslich und nur wenig quellbar, chemisch inert und oberflächenreich sein, sowie einfach und in akzeptablen Reaktionszeiten herstellbar
15 sein. Weiterhin sollte es möglich sein, die Adsorption gezielt einzustellen und es sollte regenerierbar sein.

Diese Aufgabe wurde überraschend durch die Verwendung von Polymerisaten, enthaltend thermoplastische Polymere, gelöst.

20

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polymerisaten enthaltend

(a) 20 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymers

25

(b) 80 bis 5 Gew.-% mindestens eines weiteren Stoffes, ausgewählt aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, Oxide, Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde, weiterer Polymere oder Gemischen davon

30

als Filterhilfs- und/oder Stabilisierungsmittel zur Filtration und/oder Stabilisierung einer wässrigen Flüssigkeit, mit der Maßgabe, dass das thermoplastische Polymer nicht Polystyrol sein darf.

35

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Filtration und/oder Stabilisierung einer wässrigen Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polymerisat als Filterhilfs- bzw. Stabilisierungsmittel enthaltend

40

(a) 20 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymers

(b) 80 bis 5 Gew.-% mindestens eines weiteren Stoffes, ausgewählt aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, Oxide, Kieselgel,

45 Kieselgur, Diatomeenerde, weiterer Polymere oder Gemischen davon einsetzt,

mit der Maßgabe, dass das thermoplastische Polymer nicht Polystyrol sein darf.

Das Verfahren kann dabei so ausgeführt werden, dass nur jeweils 5 eine Filtration oder eine Stabilisierung des wässrigen Mediums stattfindet, oder aber, dass neben der Filtration eine gleichzeitige Stabilisierung erfolgt. Bevorzugt findet neben der Filtration auch eine Stabilisierung statt.

10 Bei der Filtration wird bevorzugt die Technik der Anschwemmfiltration verwendet.

Überraschenderweise lässt sich durch die erfindungsgemäßen Polymerisate die Adsorption beispielsweise der die Trübung in 15 Getränken verursachenden Inhaltsstoffe gezielt einstellen.

Werden, z.B. im Falle von Bier die darin enthaltenen Polyphenole komplett entfernt, verliert das Bier dadurch auch seine Geschmacksstoffe.

20 Ein weiterer Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerisate ist ihre Regenerierbarkeit.

Unter den unter (a) genannten thermoplastischen Polymeren ver- 25 steht man amorphe unvernetzte und teilkristalline unvernetzte Polymere. Sie sind schmelzbar und können durch Extrusion, Spritzguss oder im Spinnverfahren verarbeitet werden. In organischen Lösungsmitteln sind sie oft löslich. Sie enthalten sowohl 30 kristalline als auch amorphe Bereiche. Die Makromolekülketten gehen dabei durch mehrere Bereiche und stellen so den Zusammenhalt des Polymers her (s.a. Handbuch der Technischen Polymerchemie, A. Echte, 1. Aufl., 1993, VCM, Weinheim). Beispielsweise versteht man darunter Polyolefine, Vinylpolymere, Polyamide, Polyester, Polyacetate, Polycarbonate oder auch Polyurethane 35 und Isomere.

Bevorzugt versteht man unter den teilkristallinen Thermoplasten Polyethylen, Polyoxymethylen oder Polypropylen.

Unter den amorphen Thermoplasten versteht man bevorzugt Poly- 40 vinylchlorid oder Polymethacrylat.

Die thermoplastischen Polymere (a) werden im Rahmen der Erfindung in Mengen von 20 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-%, insbesonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge 45 des Filterhilfsstoffes, eingesetzt.

Unter den Carbonaten unter (b) versteht man Alkali- oder Erdalkalcarbonate, Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonate, bevorzugt Kalziumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat. Unter den Oxiden versteht man Oxide oder Mischoxide der 4. Nebengruppe oder der 3. Hauptgruppe, bevorzugt 5 Titanoxid oder Aluminiumoxid.

Unter den Silikaten versteht man sonstige nicht ausdrücklich vorher genannte natürliche und künstliche Silikate; dazu gehören 10 auch Mischsilikate wie Alumosilikate oder auch Zeolithe.

Als weitere Polymere unter (b) werden bevorzugt Polyamid oder vernetztes Polyvinyllactam und/oder Polyvinylamin eingesetzt. Als 15 Polyvinyllactam und/oder Polyvinylamin sind bevorzugt: Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpiperidon, Polyvinylcaprolactam, Polyvinylimidazol, Polyvinyl-2-Methylimidazol, Polyvinyl-4-Methylimidazol, Polyvinylformamid. Besonders bevorzugt wird hochvernetztes Polyvinylpolypyrrrolidon, beispielsweise das unter dem Markennamen erhältliche Divergan® F eingesetzt.

20

Dieses wird üblicherweise durch die sogenannte Popcornpolymerisation erhalten. Dabei handelt es sich um eine Polymerisationsmethode, bei der die wachsenden Polymerketten miteinander vernetzen. Dies kann in An- oder Abwesenheit 25 eines Vernetzers geschehen.

Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte nichtkonjugierte Doppelbindungen im Molekül erhalten. Bevorzugte Vernetzer sind Divinylbenzol, N,N'-Divinyl-30 ethylenharnstoff, N,N'-Divinylpropylharnstoff, Alkylenbisacrylamide, Alkylenenglycoldi(meth)acrylate.

Das Endprodukt der "Popcorn"-Polymerisation ist ein schaumiges, krustiges, körniges Polymerisat mit Blumenkohl-artiger Struktur. 35 Aufgrund ihrer meist starken Vernetzung sind Popcornpolymerivate in der Regel unlöslich und kaum quellbar.

Die unter (b) genannten Zuschlagsstoffe können sowohl allein als auch in Gemischen in dem Filterhilfsstoff enthalten sein. 40 Als Zuschlagsstoffe allein werden bevorzugt vernetztes Polyvinylpyrrolidon, TiO_2 , $KHCO_3$, $NaHCO_3$, $CaCO_3$, Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde oder Bentonit eingesetzt. Bevorzugt werden Gemische von vernetztem Polyvinylpolypyrrrolidon (PVPP) mit TiO_2 , $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $CaCO_3$, Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde oder Bentonit 45 oder Gemische von $NaHCO_3$ oder $KHCO_3$ mit $CaCO_3$, TiO_2 , Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde oder Bentonit oder aber Gemische von TiO_2 mit $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $CaCO_3$, Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde oder

Bentonit eingesetzt. Insbesonders bevorzugt wird vernetztes Polyvinylpolypyrrolidon eingesetzt.

Die eingesetzten Thermoplaste können nach an sich bekannten 5 Verfahren hergestellt werden. Solche Verfahren sind beispielsweise in A. Echte; *Handbuch der Technischen Polymerchemie*; VCH, Weinheim, 1993 beschrieben.

Zur Herstellung der Polymerpulver werden die thermoplastischen 10 Polymere und wenigstens ein weiterer Stoff in einem Extruder compoudiert.

Unter Compoundieren versteht man allgemein das Mischen eines Polymers mit wenigstens einem Zusatzstoff (Der Doppelschnecken- 15 extruder : *Grundlagen- und Anwendungsgebiete*, Herausg.: VDI- Gesellschaft Kunststofftechnik.-Düsseldorf : VDI-Verlag, 1995, Kapitel 7 und Aufbereiten von Polymeren mit neuartigen Eigenschaften, Herausg.: VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik.-Düsseldorf : VDI-Verlag, 1995, S. 135ff.). Das Aufbereiten von Polymeren 20 durch Füllen und Verstärken wird z.B. bei den Polyolefinen und Polystyrol zur gezielten Verbesserung der Eigenschaften und Senken der Herstellkosten durchgeführt. Die Füllstoffe lassen sich gemäß ihrer Partikelgeometrie nach dem sog. Aspect Ratio unterscheiden. Bei einem Wert kleiner als zehn ist der Stoff 25 ein reiner Füllstoff (Extender), erst bei höheren Werten wird üblicherweise eine Verstärkungswirkung erreicht. Dieser Effekt kann durch ausgeprägte Haftkräfte zwischen Zusatzstoff und Polymer verstärkt werden. Häufig eingesetzte Füllstoffe sind Calciumcarbonat (Kreide) und Talkum. Aufgrund der Lebensmittelzulassung 30 hat mit Calciumcarbonat gefülltes Polypropylen auch für Lebensmittelverpackungen (Spritzguss, Tiefziehen) breite Anwendung gefunden. Weiterhin beschrieben ist das Füllen von Polypropylen mit Holzmehl für Platten, die im Automobilbau eingesetzt werden. Weiterhin üblich sind Glas (z.B. in Kugelform), Asbest, Silikate 35 (z.B. Wollastonit), Glimmer, Spate und Graphit. Ein üblicher Anteil an Füllstoff beträgt 20-80 Masse-%, kann aber auch bis zu 95% betragen. Durch das Verstärken von thermoplastischen Kunststoffen mit Faserstoffen werden die mechanischen Eigenschaften, besonders die Steifigkeit und Härte des Kunststoffs erhöht. 40 Üblicherweise werden als Faserstoffe Glasfasern, Kohlenstofffasern, Stahlfasern und Aramidfasern verwendet. Durch das Mischen wenigstens zweier Kunststoffe, dem Legieren, erhält man Polymere mit einem anderen Eigenschaftsprofil. Die Gemische können homogen, heterogen oder teilweise bzw. begrenzt verträglich 45 sein.

In allen Fällen ist die Verwendung von Extrudern, insbesondere Zweischneckenextrudern bevorzugt. Daneben treten aber auch sog. Ko-Kneter auf.

5 Üblicherweise treten bei der Extrusion Temperaturen und Drücke auf, die neben der rein physikalischen Mischung eine chemische Umsetzung, d.h. eine chemische Veränderung der Einsatzkomponenten, ermöglichen können.

10 Umsetzung im Sinne der Erfindung beschreibt einen Prozess, bei dem wenigstens zwei Stoffe physikalisch und/oder chemisch miteinander umgesetzt werden.

Die Umsetzung kann auch durch übliche Verfahren zur thermoplastischen Verarbeitung, insbesondere Mischen, Dispergieren, Füllen, Verstärken, Legieren, Entgasen stattfinden und die reaktive Aufbereitung, durch Walzen, Kneten, Gießen, Sintern, Pressen, Compoundierung, Kalandrierung, Strangpressen oder Extrusion oder Kombination dieser Methoden. Bevorzugt werden 20 die Polymerpulver aber in einem Extruder compoundiert.

Unter dem Begriff der Filtration versteht man das Durchströmen eines porösen Filtermittels durch eine Suspension (Trübe), bestehend aus einer diskontinuierlichen Phase (dispergierte 25 Stoffe) und einer kontinuierlichen Phase (Dispersionsmittel). Dabei werden Feststoffteilchen auf dem Filtermittel abgelagert und die filtrierte Flüssigkeit (Filtrat) verlässt das Filtermittel klar. Als äußere Kraft zur Überwindung des Strömungswiderstandes wirkt hierbei eine angelegte Druckdifferenz.

30 Man kann beim Filtrationsvorgang grundsätzlich verschieden Mechanismen der Feststoffabscheidung beobachten. Hauptsächlich handelt es sich hierbei um eine Oberflächen- oder Kuchenfiltration, Schichtenfiltration sowie Siebfiltration. Häufig 35 hat man es mit einer Kombination aus wenigstens zwei Vorgängen zu tun.

40 Im Falle der Oberflächen- oder Kuchenfiltration kommen sogenannte Anschwemmsfilter in verschiedenen Ausführungen für die Getränkefiltration zur Anwendung (Kunze, Wolfgang, Technologie Brauer und Mälzer, 7. Auflage, 1994, S. 372). Allen Anschwemmsystemen gemeinsam, werden die in der zu filtrierenden Flüssigkeit enthaltenen Feststoffe und auch die absichtlich zudosierten Feststoffe (Filterhilfsmittel) durch ein Filtermedium zurückgehalten, 45 wobei sich ein Filterkuchen aufbaut. Dieser ist im Verlauf der

Filtration ebenso wie das Filtermittel zu durchströmen. Eine solche Filtration wird auch als Anschwemmfiltration bezeichnet.

Unter den erfindungsgemäß zu filternden und/oder zu stabilisierenden Flüssigkeiten versteht man Fruchtsäfte oder Gärungsgetränke, wie Wein oder Bier. Insbesondere wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Filtration und/oder Stabilisierung von Bier verwendet.

10 Die erfindungsgemäß bereitgestellten Filterhilfs- bzw. Stabilisierungsmittel zeichnen sich durch gute Benetzungbarkeit mit Wasser und konstanter Durchflussrate bei gleichzeitig guter Filtrierwirkung aus.

15 Die Filterhilfsmittel werden nach dem Mischprozess durch Techniken der Granulierung des Schrotens und/oder Mahlens, bevorzugt durch eine Aufeinanderfolge von Granulierung und Mahlen zerkleinert. Bei der Temperaturführung eines Kaltmahlprozesses kann Wasser im Endprodukt verbleiben.

20 Die erhaltenen Pulver weisen eine mittlere Korngröße zwischen 1 und 1000 µm, bevorzugt zwischen 2 und 200 µm auf. Sie besitzen entweder eine regelmäßige oder unregelmäßige Struktur, die sphäroid oder nichtsphäroid sein kann. Bevorzugt sind die

25 erhaltenen Pulver jedoch nichtsphäroid.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf einzuschränken.

30 A) Herstellung von Polymerpulvern

Ein thermoplastisches Polymer und wenigstens ein weiterer Stoff (Gesamtmenge ca. 10 kg) werden in einem Extruder compoundiert. Das Extrudat wird im Wasserbad abgekühlt und granuliert. Das

35 erhaltene Granulat wird in einer Pralltellermühle zerkleinert und mit einem Vibrationstaumelsieb abgesiebt.

Die Gewichtsverhältnisse, in denen das thermoplastische Polymer und entsprechende Zusatzstoffe (Stoff 1, evtl. auch Stoff 2)

40 compoundiert worden sind, gibt die folgende Tabelle an. Hinter dem Gewichtsverhältnis ist in Klammern die Probenkennung angegeben.

#	Thermoplastisches Polymer	Stoff 1	Stoff 2	Verhältnis Thermoplastisches Polymer : Stoff 1 (evtl. :Stoff2)
1	Polypropylen	Kieselgur	—	20:80 (1a); 50:50 (1b); 80:20 (1c); 90:10 (1d)
5	2 Polypropylen	CaCO ₃	—	60:40 (2a); 80:20 (2b)
	3 Polypropylen	TiO ₂	—	60:40 (3a); 80:20 (3b)
	4 Polypropylen	PVPP	—	60:40 (4a); 80:20 (4b)
	5 Polypropylen	Kieselgel	—	80:20 (5a)
10	6 Polypropylen	Bentonit	—	80:20 (6a)
	7 Polypropylen	PVPP	Kieselgel	70:25:5 (7a); 70:28:2 (7b)
	8 Polyethylen	Kieselgur	—	50:50 (8a); 80:20 (8b); 90:10 (8c)
	9 Polyethylen	CaCO ₃	—	60:40 (9a); 80:20 (9b)
15	10 Polyethylen	TiO ₂	—	60:40 (10a); 80:20 (10b)
	11 Polyethylen	PVPP	—	60:40 (11a); 80:20 (11b)
	12 Polyethylen	Kieselgel	—	80:20 (12a)
	13 Polyethylen	Bentonit	—	80:20 (13a)
20	14 Polyethylen	PVPP	Kieselgel	70:25:5 (14a); 70:28:2 (14b)
	15 Polyamid	Kieselgur	—	20:80 (15a); 50:50 (15b); 80:20 (15c); 90:10 (15d)
	16 Polyamid	CaCO ₃	—	60:40 (16a); 80:20 (16b)
	17 Polyamid	TiO ₂	—	60:40 (17a); 80:20 (17b)

25

Es bedeuten dabei:

Polypropylen: Novolen, BASF

Polyethylen: Lupolen®, BASF

Polyamid: Ultramid®, BASF

30 Kieselgur: Kieselgur, Merck, CAS-Nr. 68855-54-9;

CaCO₃: Calciumcarbonat (gefällt, reinst), Merck, CAS-Nr. 471-34-1;

TiO₂: Titandioxid (<325mesh, 99 %), Aldrich, CAS-Nr. 1317-70-0;

PVPP: Divergan F, BASF, CAS-Nr. 9003-39-8;

NaHCO₃: Natriumhydrogencarbonat (reinst), Merck, CAS-Nr. 144-55-8;

35 Kieselgel: Kieselgel, Merck, CAS-Nr. 63231-67-4;

Bentonit: Bentonit, Aldrich.

B) Anwendungstests

40 Filtration einer Standardtrübungslösung

Die Filtrationswirkung wird anhand der Klärung einer Standardtrübungslösung, d.i. eine Formazinlösung mit definierter Trübung, die dem Fachmann zur Charakterisierung von Filterhilfsmitteln für die Getränkeindustrie bekannt ist, in der Anschwemmfiltration beurteilt.

45

10

Die Kriterien für ein gutes Testergebnis sind Konstanthalten der Durchflussrate und des Anschwemmdrucks und die Filtrationswirkung, d.i. Klarheit des Filtrats:

5 der Anschwemmdruck vor und nach dem Filter hat bei gutem Durchfluss den gleichen Wert, d.h. Verstopfen des Filters ist nicht gegeben. Die Trübung wird nach einem Standardtest gemäß EBC bestimmt. Eine Flüssigkeit wird als klar beurteilt, wenn die Trübungswerte gemäß EBC < 1 sind.

10 Im folgenden werden Untersuchungen mit den in Abschnitt A beschriebenen Polymerproben beschrieben. Dabei wird bevorzugt die Mahlfaktion mit einer Teilchengröße kleiner als $100 \mu\text{m}$ eingesetzt.

15 Die im folgenden gezeigte Tabelle zeigt die Werte nach einem Durchflussvolumen von 5 l, 10 l und 15 l für ausgesuchte Proben.

Filtrationswirkung und Durchfluss

20	Probe	1c	11b
	EBC-Trübung ¹⁾ ²⁾ nach einem Durchflussvolumen von		
	5 l	2,51	1,78
	10 l	1,41	1,25
25	15 l	0,92	0,76
	Durchflussrate ³⁾ (1 h^{-1})	40 ⁴⁾	40 ⁴⁾
	Anschwemmdruck ⁵⁾ (bar) (vor / nach Filterkörper)	1,5 ⁴⁾ / 1,5 ⁴⁾	1,5 ⁴⁾ / 1,5 ⁴⁾

30 1) EBC: European Brewery Convention.
 2) Der Nullwert, d.i. der Wert der Standardtrübungslösung beträgt 20 EBC.
 3) Die Durchflussrate ohne Filterhilfsmittel beträgt 40 l h^{-1} .
 4) Der Messwert bleibt während der gesamten Dauer der Filtration konstant.
 35 5) Der Anschwemmdruck der reinen Flüssigkeit, d.h. ohne Filterhilfsmittel beträgt 1,5 bar.

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Polymerisaten enthaltend

5

(a) 20 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymers

10 (b) 80 bis 5 Gew.-% mindestens eines weiteren Stoffes, ausgewählt aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, Oxide, Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde, weiterer Polymere oder Gemischen davon

15 als Filterhilfs- und/oder Stabilisierungsmittel zur Filtration und/oder Stabilisierung einer wässrigen Flüssigkeit, mit der Maßgabe, dass das unter (a) aufgeführte thermoplastische Polymer nicht Polystyrol sein darf.

20 2. Verwendung von Polymerisaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass neben der Filtration gleichzeitig eine Stabilisierung der wässrigen Flüssigkeit stattfindet.

25 3. Verwendung von Polymerisaten gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der unter (b) aufgeführte Stoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalcarbonate, der Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonate, der Oxide oder Mischoxide der 4. Nebengruppe oder der 3. Hauptgruppe, der Polyamide, der vernetzten Polyvinyllactame, der Polyvinylamine oder Gemischen davon.

30 4. Verwendung von Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der unter (b) aufgeführte Stoff vernetztes Polyvinylpolypyrrrolidon (PVPP) ist.

35 5. Verwendung von Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der unter (b) aufgeführte Stoff ausgewählt ist aus der Gruppe vernetztes Polyvinylpolypyrrrolidon, TiO_2 , $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $CaCO_3$, Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde, Bentonit oder Gemischen davon.

40 6. Verfahren zur Filtration und/oder Stabilisierung einer wässrigen Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polymerisat als Filterhilfs- bzw. Stabilisierungsmittel enthaltend

45

12

(a) 20 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymers

(b) 5 80-5 Gew.-% mindestens eines weiteren Stoffes, ausgewählt aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, Oxide, Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde, weiterer Polymere oder Gemischen davon eingesetzt, mit der Maßgabe, dass das unter (a) aufgeführte thermoplastische Polymer nicht Polystyrol sein darf.

10 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass neben der Filtration auch eine gleichzeitige Stabilisierung des zu filternden Mediums stattfindet.

15 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Filtration die Technik der Anschwemmfiltration verwendet wird.

9. 20 25 Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der wässrigen Flüssigkeit um eine Flüssigkeit ausgewählt aus der Gruppe der Fruchtsaft- oder Gärungsgetränke handelt.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der wässrigen Flüssigkeit um Bier handelt.

11. 30 Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Polymerisate eine mittlere Korngröße zwischen 1 und 1000 µm haben.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen der eingesetzten Polymerisate nicht sphäroid sind.

35

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/084639 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C12H 1/04, B01D 37/02**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/03439**

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. April 2003 (02.04.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 15 147.4 5. April 2002 (05.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DROHMAN, Christian [DE/BE]; Magdalenelei 164, B-2930 Brasschaat (BE). PETSCH, Tobias [DE/DE]; Untere Dorfstr.5, 55758 Mörschied (DE). KEBLER, Thomas [DE/DE]; Mutterstadter Str.113, 67105 Schifferstadt (DE). MÜLLER, Frank [DE/DE]; Behrensstr.6c, 67069 Ludwigshafen (DE). HAMM DE BANTLEON, Elisa [DE/DE]; Volkartstr.4, 80634 München (DE). MATHAUER, Clemens [DE/DE]; Alte Eppelheimer Str. 16, 69115 Heidelberg (DE).**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE)**

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)**

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: **18. Dezember 2003**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/084639 A3

(54) Title: **USE OF POLYMERS COMPRISING THERMOPLASTIC POLYMERS AS FILTRATION AIDS AND/OR STABILISING AGENT**

(54) Bezeichnung: **VERWENDUNG VON POLYMERISATEN, ENTHALTEND THERMOPLASTISCHE POLYMERE ALS FILTERHILFS- UND/ODER STABILISIERUNGSMITTEL**

(57) Abstract: The invention relates to the use of polymers comprising thermoplastic polymers as filtration aids and/or stabilising agent for the filtration or stabilisation of aqueous liquids.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerisaten, enthaltend thermoplastische Polymere als Filterhilfs- und/oder Stabilisierungsmittel für die Filtration bzw. Stabilisierung von wässrigen Flüssigkeiten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03439A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C12H1/04 B01D37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C12H B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 436 755 A (L.PERDOMINI ET AL.) 13 March 1984 (1984-03-13) column 2, line 35 - line 39; claim 1; example 1 ----- GB 1 436 466 A (AKZO N.V.) 19 May 1976 (1976-05-19) page 3, line 77 - line 118; claim 1 ----- WO 96 35497 A (INTERBREW) 14 November 1996 (1996-11-14) cited in the application claims 1-6; example 2 ----- US 4 344 846 A (M.KLEIN) 17 August 1982 (1982-08-17) the whole document -----	1,6,9 1-10 1,6 1
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 2003

Date of mailing of the international search report

06/11/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertram, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/EP 03/03439**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 856 429 A (D.MICHOS) 5 January 1999 (1999-01-05) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/03439

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4436755	A 13-03-1984		AR 222523 A1 AT 370435 B AT 80680 A AU 530996 B2 AU 5543780 A BE 881705 A1 CA 1140062 A1 CH 637530 A5 DE 3005360 A1 ES 8200721 A1 FR 2448867 A1 GR 73624 A1 LU 81052 A1 PT 70826 A YU 38580 A1 ZA 8000821 A	29-05-1981 25-03-1983 15-08-1982 04-08-1983 21-08-1980 13-08-1980 25-01-1983 15-08-1983 28-08-1980 01-02-1982 12-09-1980 26-03-1984 19-06-1979 01-03-1980 31-10-1983 25-02-1981
GB 1436466	A 19-05-1976		DE 2237314 A1 BE 802863 A1 DD 111930 A5 DD 114278 A5 FR 2194476 A1 HU 166775 B IT 1000035 B NL 7309972 A	14-02-1974 16-11-1973 12-03-1975 20-07-1975 01-03-1974 28-05-1975 30-03-1976 31-01-1974
WO 9635497	A 14-11-1996		FR 2733922 A1 FR 2733920 A1 AT 204197 T AU 709244 B2 AU 5407596 A BR 9608304 A CA 2220445 A1 CN 1185754 A , B CZ 9703517 A3 DE 69614534 D1 DE 69614534 T2 DK 831960 T3 EP 0831960 A1 ES 2162651 T3 HU 9802386 A2 WO 9635497 A1 JP 11505169 T PT 831960 T TW 400245 B US 6117459 A	15-11-1996 15-11-1996 15-09-2001 26-08-1999 29-11-1996 26-01-1999 14-11-1996 24-06-1998 13-05-1998 20-09-2001 23-05-2002 08-10-2001 01-04-1998 01-01-2002 28-01-1999 14-11-1996 18-05-1999 28-12-2001 01-08-2000 12-09-2000
US 4344846	A 17-08-1982		US 4207378 A US 4369116 A US 4200679 A AT 375666 B AT 28578 A AU 520697 B2 AU 3238078 A BE 862749 A1 BR 7800233 A CA 1093749 A1 CH 649737 A5	10-06-1980 18-01-1983 29-04-1980 27-08-1984 15-01-1984 25-02-1982 19-07-1979 10-07-1978 08-05-1979 13-01-1981 14-06-1985

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03439

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4344846	A		DE 2801905 A1 DK 11478 A FI 780163 A FR 2403355 A1 GB 1599593 A IL 53773 A IT 1105257 B JP 1465368 C JP 54097667 A JP 63007925 B MX 147706 A NL 7800330 A NO 780088 A SE 439490 B SE 7800560 A US 4427157 A ZA 7800144 A	29-03-1979 16-03-1979 16-03-1979 13-04-1979 07-10-1981 30-11-1980 28-10-1985 10-11-1988 01-08-1979 19-02-1988 06-01-1983 19-03-1979 16-03-1979 17-06-1985 16-03-1979 24-01-1984 29-08-1979
US 5856429	A	05-01-1999	US 5628910 A AU 3379197 A BR 9710037 A CA 2258994 A1 CN 1228794 A EP 0907671 A1 JP 2000514111 T KR 2000022316 A NZ 333377 A WO 9800453 A1	13-05-1997 21-01-1998 10-08-1999 08-01-1998 15-09-1999 14-04-1999 24-10-2000 25-04-2000 25-08-2000 08-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/03439

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C12H1/04 B01D37/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C12H B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 436 755 A (L.PERDOMINI ET AL.) 13. März 1984 (1984-03-13) Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 39; Anspruch 1; Beispiel 1	1,6,9
A	GB 1 436 466 A (AKZO N.V.) 19. Mai 1976 (1976-05-19) Seite 3, Zeile 77 - Zeile 118; Anspruch 1	1-10
A	WO 96 35497 A (INTERBREW) 14. November 1996 (1996-11-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-6; Beispiel 2	1,6
A	US 4 344 846 A (M.KLEIN) 17. August 1982 (1982-08-17) das ganze Dokument	1
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

30. Oktober 2003

06/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertram, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/03439

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 856 429 A (D.MICHOS) 5. Januar 1999 (1999-01-05) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/03439

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4436755	A	13-03-1984	AR	222523 A1		29-05-1981
			AT	370435 B		25-03-1983
			AT	80680 A		15-08-1982
			AU	530996 B2		04-08-1983
			AU	5543780 A		21-08-1980
			BE	881705 A1		13-08-1980
			CA	1140062 A1		25-01-1983
			CH	637530 A5		15-08-1983
			DE	3005360 A1		28-08-1980
			ES	8200721 A1		01-02-1982
			FR	2448867 A1		12-09-1980
			GR	73624 A1		26-03-1984
			LU	81052 A1		19-06-1979
			PT	70826 A		01-03-1980
			YU	38580 A1		31-10-1983
			ZA	8000821 A		25-02-1981
GB 1436466	A	19-05-1976	DE	2237314 A1		14-02-1974
			BE	802863 A1		16-11-1973
			DD	111930 A5		12-03-1975
			DD	114278 A5		20-07-1975
			FR	2194476 A1		01-03-1974
			HU	166775 B		28-05-1975
			IT	1000035 B		30-03-1976
			NL	7309972 A		31-01-1974
WO 9635497	A	14-11-1996	FR	2733922 A1		15-11-1996
			FR	2733920 A1		15-11-1996
			AT	204197 T		15-09-2001
			AU	709244 B2		26-08-1999
			AU	5407596 A		29-11-1996
			BR	9608304 A		26-01-1999
			CA	2220445 A1		14-11-1996
			CN	1185754 A , B		24-06-1998
			CZ	9703517 A3		13-05-1998
			DE	69614534 D1		20-09-2001
			DE	69614534 T2		23-05-2002
			DK	831960 T3		08-10-2001
			EP	0831960 A1		01-04-1998
			ES	2162651 T3		01-01-2002
			HU	9802386 A2		28-01-1999
			WO	9635497 A1		14-11-1996
			JP	11505169 T		18-05-1999
			PT	831960 T		28-12-2001
			TW	400245 B		01-08-2000
			US	6117459 A		12-09-2000
US 4344846	A	17-08-1982	US	4207378 A		10-06-1980
			US	4369116 A		18-01-1983
			US	4200679 A		29-04-1980
			AT	375666 B		27-08-1984
			AT	28578 A		15-01-1984
			AU	520697 B2		25-02-1982
			AU	3238078 A		19-07-1979
			BE	862749 A1		10-07-1978
			BR	7800233 A		08-05-1979
			CA	1093749 A1		13-01-1981
			CH	649737 A5		14-06-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/03439

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4344846	A		DE 2801905 A1	29-03-1979
			DK 11478 A	16-03-1979
			FI 780163 A	16-03-1979
			FR 2403355 A1	13-04-1979
			GB 1599593 A	07-10-1981
			IL 53773 A	30-11-1980
			IT 1105257 B	28-10-1985
			JP 1465368 C	10-11-1988
			JP 54097667 A	01-08-1979
			JP 63007925 B	19-02-1988
			MX 147706 A	06-01-1983
			NL 7800330 A	19-03-1979
			NO 780088 A	16-03-1979
			SE 439490 B	17-06-1985
			SE 7800560 A	16-03-1979
			US 4427157 A	24-01-1984
			ZA 7800144 A	29-08-1979
US 5856429	A 05-01-1999	US	5628910 A	13-05-1997
		AU	3379197 A	21-01-1998
		BR	9710037 A	10-08-1999
		CA	2258994 A1	08-01-1998
		CN	1228794 A	15-09-1999
		EP	0907671 A1	14-04-1999
		JP	2000514111 T	24-10-2000
		KR	2000022316 A	25-04-2000
		NZ	333377 A	25-08-2000
		WO	9800453 A1	08-01-1998